

07.7.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月18日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-173277  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-173277]

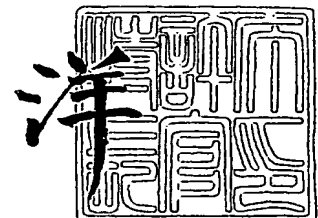
出願人 三洋化成工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3074427

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5957

【提出日】 平成15年 6月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/16

【発明者】

    【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

    【氏名】 樋口 彰一

【発明者】

    【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

    【氏名】 徳永 浩信

【発明者】

    【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

    【氏名】 小川 智

【特許出願人】

    【識別番号】 000002288

    【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

    【代表者】 笥 哲男

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 033031

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $10^{12} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$  の体積固有抵抗値を有する芳香環含有親油性ブロック (a) と空気中で  $250 \sim 380^\circ\text{C}$  の熱減量開始温度および  $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  の体積固有抵抗値を有する親水性ブロック (b) からなるブロックポリマー (A) と、 $1.540$  以上の屈折率を有する透明性樹脂 (B) とからなり、(A) と (B) の屈折率の差が  $0.01$  以下、かつ溶解度パラメーターの差が  $1$  以下である透明性樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) が、(a) と (b) とが繰り返し交互に結合した構造を有するブロックポリマーである請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) が、(b) からなる主鎖と (a) からなる側鎖を有するブロックポリマーである請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 (b) がアニオンおよび／またはノニオンの 1 種または 2 種以上を含有する請求項 1 ～ 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 (B) が下記 (B1)、(B2) および (B3) からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の透明性樹脂である請求項 1 ～ 4 のいずれか記載の樹脂組成物。

(B1) ポリカーボネート樹脂

(B2) ポリエステル樹脂

(B3) ポリスチレン樹脂

【請求項 6】 (A) と (B) の合計重量に基づく (A) の割合が  $1 \sim 40\%$  である請求項 1 ～ 5 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 さらに、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩 (C)、界面活性剤 (D)、イオン性液体 (E) および相溶化剤 (F) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有させてなる請求項 1 ～ 6 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれか記載の樹脂組成物を成形してなる、

ヘーズが10%以下である成形体。

【請求項9】 請求項8記載の成形体に塗装および／または印刷を施してなる成形物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は永久帯電防止性に優れた成形体用の熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、透明性を有し、かつ永久帯電防止性および機械特性に優れた成形体用の熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリカーボネート樹脂やポリスチレン樹脂などの熱可塑性樹脂の透明性を損なうことなく帯電防止性を付与する方法としては、界面活性剤を表面に塗布したり、練り込む方法が広く知られている。ところが、このような方法では、界面活性剤が容易に水洗や摩擦により除去され永久的な帯電防止性を付与することが困難であった。そこで、透明性を維持しつつ永久的な帯電防止性を付与する方法として、（１）ポリエーテルエステル、イオン性界面活性剤、フェノール系酸化防止剤およびスピロタイプ亜リン酸化合物をポリカーボネート樹脂に添加する方法（例えば、特許文献1参照）、（２）スルホン酸塩基含有芳香族ジカルボン酸およびハロゲン原子含有ジオールからなるポリエーテルエステルをポリカーボネート樹脂に添加する方法（例えば、特許文献2参照）などが提案されている。

【0003】

【特許文献1】

特開平11-343401号公報

【特許文献2】

特開平9-25335号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記（１）および（２）の方法では、透明性は維持されるが、

帯電防止剤と樹脂との相溶性が悪く、樹脂の機械特性が低下するという問題がある。本発明の目的は、透明性に優れ、かつ永久帯電防止性および機械特性にも優れた成形体用の熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は、 $10^{12} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値を有する芳香環含有親油性ブロック（a）と空気中で $250 \sim 380^\circ\text{C}$ の熱減量開始温度および $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積固有抵抗値を有する親水性ブロック（b）からなるブロックポリマー（A）と、 $1.540$ 以上の屈折率を有する透明性樹脂（B）とからなり、（A）と（B）の屈折率の差が $0.01$ 以下、かつ溶解度パラメーターの差が $1$ 以下である透明性樹脂組成物；該樹脂組成物を成形してなる、ヘーズが $10\%$ 以下である成形体；並びに、該成形体に塗装および／または印刷を施してなる成形物品である。

#### 【0006】

##### [芳香環含有親油性ブロック（a）]

（a）を構成する芳香環としては、炭素数（以下、Cと略記） $6 \sim 30$ のベンゼン核含有芳香環、例えばベンゼン、ナフタレン、フルオレンおよびアントラセン環、およびC $4 \sim 30$ の複素環、例えばピロール、ピリジン、イミダゾール、イミダゾリジン、イミダゾリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリンおよびイミド環が挙げられる。

#### 【0007】

（a）には、芳香環単独（a1）、芳香環が主鎖を構成するもの（a2）および芳香環を側鎖に有するもの（a3）が含まれる。

#### 【0008】

（a1）としては、前記の芳香環が挙げられる。

（a2）としては、芳香環が非イオン性分子鎖（c1）で隔てられたポリマーが挙げられる。

（c1）には、2価の炭化水素基；エーテル結合、チオエーテル結合、カルボ

ニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合およびシロキシ結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の結合を有する2価の有機基；および窒素原子または酸素原子を含む複素環構造を有する2価の有機基からなる群より選ばれる少なくとも1種の2価の有機基が含まれる。

#### 【0009】

2価の炭化水素基としては、例えばC1～18（好ましくは2～8）の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基〔例えばアルキレン基（例えばエチレン基、ブチレン基、およびヘキサメチレン基）およびアルケニレン基（例えばエテニレン基、ブテニレン基およびヘキセニレン基）〕、C6～20の芳香族炭化水素基（例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラセン基およびフルオレン基）およびC4～15の脂環式炭化水素基（例えばシクロヘキシレン基およびシクロオクチレン基）が挙げられる。

エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合およびシロキシ結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の結合を有する2価の有機基としては、（ポリ）オキシアルキレン基；上記に相当する（酸素原子がイオウ原子に置き換った）モノーおよびポリチオエーテルのSH基を除いた残基；ポリエステルおよび／またはポリアミドから水酸基、カルボキシル基および／またはアミノ基を除いた残基；ポリウレタンおよび／またはポリウレアから水酸基、アミノ基および／またはイソシアネート基を除いた残基；ポリカーボネート〔後述する2価フェノール（b01）とホスゲンとから誘導される〕から水酸基を除いた残基；ポリオルガノシロキサンの水酸基を除いた残基等が挙げられる。

#### 【0010】

これらの（c1）のうち後述する透明性樹脂（B）との分散性の観点から好ましいのは、2価の炭化水素基およびエーテル結合を有する2価の有機基、さらに好ましいのはC2～8のアルキレン基、および（ポリ）オキシアルキレン（C2～4）基、特に（ポリ）オキシエチレン基および（ポリ）オキシプロピレン基である。

(c 1) の分子量は、帯電防止性の観点から好ましくは 2 8 ～数平均分子量 [以下、 $M_n$  と略記。測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法による] 1 0, 0 0 0、さらに好ましくは 1 0 0 ～ $M_n$  5, 0 0 0 である。

#### 【0 0 1 1】

$M_n$  の測定条件は以下の通りである (以下、 $M_n$  は同じ条件で測定するものである)。

装置 : 高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

溶媒 : オルトジクロロベンゼン

基準物質 : ポリスチレン

サンプル濃度 : 3 m g / m l

カラム固定相 : P L g e l M I X E D - B

カラム温度 : 1 3 5 °C

#### 【0 0 1 2】

(a 2) としては、二官能性芳香族化合物 (C 4 ～3 0、例えばテレフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸およびビスフェノール A) と二官能性化合物 (C 2 ～3 0、例えばエチレングリコール、コハク酸、グルタル酸、エチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミン) との縮合物; およびその他の重縮合物 [例えばポリ (p - キシリレン)、ポリベンゾチアゾール、ポリ (p - フェニレンピロメリドイミド)、ポリエチレンナフタレート、ポリ (p - フェニレンエーテル)、ポリアリレート、ポリ (m - フェニレンイソフタルアミド)、ポリ (p - フェニレンテレフタルアミド)、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリピペンゾチアゾールおよびポリベンゾオキサゾール] が挙げられる。

#### 【0 0 1 3】

(a 2) は例えば、二官能性芳香族化合物に、(c 1) を構成する二官能性化合物を加えて減圧下、通常 2 0 0 ～2 5 0 °C で重合 (重縮合) 反応を行う方法により製造することができる。

また、上記の重合反応には、公知の触媒を使用することができる。

触媒としては、アンチモン触媒 (例えば三酸化アンチモン)、スズ触媒 (例えばモノブチルスズオキシドおよびジブチルスズオキシド)、チタン触媒 (例

例えばテトラブチルチタネート)、ジルコニウム触媒(例えばテトラブチルジルコネート)、有機酸金属塩[例えばジルコニウム有機酸塩(例えば酢酸ジルコニル)および酢酸亜鉛]、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち、好ましいのはスズ触媒および有機酸金属塩、さらに好ましいのはジブチルスズオキサイド、酢酸ジルコニルおよび酢酸亜鉛である。

触媒の使用量は、二官能性芳香族化合物と(c1)を構成する二官能性化合物の合計重量に対して、通常0.001~5%である。

#### 【0014】

(a3)には、C4~30の芳香環[例えばベンゼン核含有芳香環(例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセンおよびフルオレン環)および/または複素環(例えばピロール、ピリジン、イミダゾール、イミダゾリン、ピペリジン、ピペラジン、フラン、チオフェン、 $\gamma$ -ピラン、 $\gamma$ -チオピラン、チアゾール、1,3,5-トリアジン、インドール、キノリン、およびプリン環)]を含有するビニルモノマー(以下においてビニルモノマーはエチレン性不飽和基を有するモノマーを意味する)を公知の重合法(例えばラジカル重合法、チーグラー触媒重合法およびメタロセン触媒重合法)により(共)重合または他のビニルモノマーと共重合させることにより得られる、芳香環を側鎖に有する芳香環含有親油性ブロックが含まれる。

#### 【0015】

ベンゼン核含有芳香環を含有するビニルモノマーとしては、例えばC8~32の、スチレンおよびその誘導体[例えばo-, m-およびp-アルキル(C1~10)スチレン(例えばビニルトルエン)、 $\alpha$ -アルキル(C1~10)スチレン(例えば $\alpha$ -メチルスチレン)およびハロゲン化スチレン(例えばクロロスチレン)]、C12~30のビニルナフタレンおよびその誘導体、C13~40のフルオレンおよびその誘導体、およびC16~40のビニルアントラセンおよびその誘導体が挙げられる。

#### 【0016】

ビニル複素環モノマーとしては、ビニルピリジン(例えばビニルピロール、2-ビニル-ピリジンおよび4-ビニルピリジン);低級アルキル(C1~C8)



置換ビニルピリジン（例えば2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジンおよび2-メチル-3-エチル-5-ビニル-ピリジン）、1-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾールおよびビニルピペリジンが挙げられる。

#### 【0017】

芳香環を含有するビニルモノマーと共重合可能な他のビニルモノマーとしては、例えば上記以外の炭化水素ビニルモノマー（例えば脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素）、アクリルモノマー、その他の不飽和モノーおよびジカルボン酸およびそれらの誘導体、不飽和アルコールのカルボン酸エステル、不飽和アルコールのアルキルエーテル、ハロゲン含有ビニルモノマーおよびこれらの2種以上の混合物（ランダムおよび／またはブロック）が挙げられる。

#### 【0018】

脂肪族炭化水素としては、C<sub>2</sub>～C<sub>30</sub>のオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、C<sub>4</sub>～C<sub>30</sub>（好ましくは4～12、さらに好ましくは4～10）の $\alpha$ -オレフィンおよびC<sub>4</sub>～C<sub>30</sub>（好ましくは4～18、さらに好ましくは4～8）のジエンが用いられる。

$\alpha$ -オレフィンとしては、例えば1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよび1-ドデセンが挙げられる。

ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレンおよび1,11-ドデカジエンが挙げられる。

#### 【0019】

脂環式炭化水素としては、C<sub>3</sub>～C<sub>30</sub>、例えばシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、1,3-シクロオクタジエン、1,5-シクロオクタジエンおよび1-メチル-1,4-シクロヘキサジエンが挙げられる。

#### 【0020】

アクリルモノマーとしては、C<sub>3</sub>～C<sub>30</sub>、例えば（メタ）アクリル酸およびそ

これらの誘導体、(メタ) アクリロニトリルおよび(メタ) アクリルアミドが挙げられる。

(メタ) アクリル酸の誘導体としては、例えばアルキル (C 1 ~ 20) (メタ) アクリレート [例えばメチルー、エチルーおよびブチル (メタ) アクリレート] およびモノーおよびジアルキル (C 1 ~ 4) アミノアルキル (C 2 ~ 4) (メタ) アクリレート [例えばアミノエチル (メタ) アクリレートおよびジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート]、挙げられる。

#### 【0021】

その他の不飽和モノカルボン酸としては、C 4 ~ 30 (好ましくは C 4 ~ 18、さらに好ましくは 4 ~ 12)、例えばクロトン酸、3, 3-ジメチルアクリル酸、エチルアクリル酸、2-ペンテン酸、4-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、3-ヘキセン酸、2-メチルーペンテン酸、2, 2-ジメチルーペンテン酸、6-ヘプテン酸、2-エチルー2-ヘキセン酸および2-オクテン酸、不飽和ジカルボン酸としては、C 4 ~ 30 (好ましくは C 4 ~ 18、さらに好ましくは 4 ~ 12) の不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸およびイタコン酸が挙げられる。

不飽和モノモノーおよびジカルボン酸の誘導体としては、C 4 ~ 30、例えばモノーおよびジアルキル (C 1 ~ 20) エステル (例えばクロトン酸メチル、マレイン酸ジメチルおよびイタコン酸ジエチル)、酸無水物 (例えば無水マレイン酸) および酸イミド (例えばマレイン酸イミド) が挙げられる。

#### 【0022】

不飽和アルコールのカルボン酸エステルとしては、C 4 ~ 6、例えば不飽和アルコール [C 2 ~ 4、例えばビニルアルコールおよび(メタ) アリルアルコール] のカルボン酸 (C 2 ~ 4) エステル [例えば酢酸ビニルおよび酢酸(メタ) アリル] が挙げられ、不飽和アルコールのアルキルエーテルとしては、C 3 ~ 30、例えば不飽和アルコール (上記に同じ) のアルキル (C 1 ~ 20) エーテルが挙げられる。

ハロゲン含有ビニルモノマーとしては、C 2 ~ 12、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデンおよびクロロプレンが挙げられる。

## 【0023】

(a3) は公知の重合方法で製造でき、例えば塊状重合、パール重合、溶液重合および乳化重合が適用できる。重合温度は、通常25～250℃、重合時間は通常25分～10時間である。

## 【0024】

重合開始剤としては、例えばアゾ系ラジカル開始剤、パーオキサイド系ラジカル開始剤およびこれらの混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのは官能基を有する開始剤、さらに好ましいのはカルボニル基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基またはイソシアネート基を有するアゾ系ラジカル開始剤およびカルボニル基を有するパーオキサイド系ラジカル開始剤である。

## 【0025】

カルボニル基を有するアゾ系ラジカル開始剤としては、例えば3, 3-アゾビス(3-シアノプロピオン酸)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、4-tertブチルアゾ-4-シアノ吉草酸、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイックアシッド)、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、1, 1'-アゾビスホルムアミドおよび2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミドが挙げられる。

ヒドロキシル基を有するアゾ系ラジカル開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシエチル)プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)ブチロニトリル]、4, 4'-アゾビスシアノペンタノール、ジー(3-ヒドロキシブチル)-2, 2'-アゾビスイソブチレートおよびジー(4-ヒドロキシブチル)-2, 2'-アゾビスイソブチレートが挙げられる。

## 【0026】

アミノ基を有するアゾ系ラジカル開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス[2-(アミノメチル)プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス[2-(アミノエチル)プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス[2-(アミノメチル)ブチロニトリル] および4-アセトアミノフェニル-アゾートリフェニルメタンが挙げられる。

エポキシ基を有するアゾ系ラジカル開始剤としては、例えば 2, 2'-アゾビス [2- (グリシジロキシエチル) プロピオニトリル] および 2, 2'-アゾビス [2- (グリシジロキシエチル) ブチロニトリル] が挙げられる。

イソシアネート基を有するアゾ系ラジカル開始剤としては、例えば 2, 2'-アゾビス [2- (イソシアナトエチル) プロピオニトリル] および (2, 2'-アゾビス [2- (イソシアナトエチル) ブチロニトリル] 等が挙げられる。

#### 【0027】

カルボニル基を有するパーオキサイド系ラジカル開始剤としては、例えばシクロヘキサノンパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、 $\epsilon$ -ブチルパーオキシマレイン酸、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、 $\epsilon$ -ブチルペルオキシアセテート、シクロペンタンアセチルパーオキサイドおよびシクロヘキサンホルミルパーオキサイドが挙げられる。

ヒドロキシル基を有するパーオキサイド系ラジカル開始剤としては、例えば 1-ヒドロキシブチル- $n$ -ブチルパーオキサイド、1-ヒドロキシイソブチル-イソブチルパーオキサイドおよび 1-ヒドロキシイソブチル-1-d-イソブチル-1, 1-d2 パーオキサイドが挙げられる。

#### 【0028】

アミノ基を有するパーオキサイド系ラジカル開始剤としては、例えばジメチルアミノメチル- $\epsilon$ -アミルパーオキサイド、ジエチルアミノメチル- $\epsilon$ -アミルパーオキサイド、ジイソプロピルアミノメチル- $\epsilon$ -アミルパーオキサイド、1-[4-(ジメチルアミノフェニル) エチル- $\epsilon$ -ブチルパーオキサイドおよび 2-[4-(ジメチルアミノフェニル) プロピル- $\epsilon$ -ブチルパーオキサイドが挙げられる。

#### 【0029】

通常用いられるその他の重合開始剤としては、スチレン (共) 重合用の公知の開始剤、例えば 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサン 1-カーボニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、1, 1

1-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンヒドロペルオキシド、トリエチルホウ素、ジエチル亜過酸化水素-Fe<sup>2+</sup>塩、過硫酸塩-NaHSO<sub>3</sub>、クメンヒドロパーオキシド-Fe<sup>2+</sup>塩および鉛塩が挙げられる。これらのうち好ましいのは2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルおよび2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルである。

#### 【0030】

(a)の末端構造は、後述する(b)との反応性の観点からカルボニル基を含有する基、スルホ基、リン酸基、水酸基、イソシアネート基、チオール基、エポキシ基、ビニル基、ビニリデン基またはアミノ基であることが好ましい。

(a)の分子量は、後述する(b)との反応性の観点から、好ましくは分子量93~Mn20,000、更に好ましくは分子量120~Mn15,000、特に好ましくは分子量140~Mn8,000である。

#### 【0031】

(a)の体積固有抵抗値は $10^{12} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^{13} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ である。体積固有抵抗値が $10^{12}$ 未満のものは後述する透明性樹脂への分散性が悪くなり、 $10^{17}$ を超えると後述する樹脂組成物の成形性が悪化する。体積固有抵抗値は以下のようにして求められる。

#### 【0032】

130~280℃で圧縮もしくは射出成形法にて作成した試験片(100×100×2mm)を、23℃、湿度50%RHの雰囲気下で48時間調湿する。該試験片を超絶縁計により23℃、湿度50%RHの雰囲気下で測定する[ASTM D257(1984年)に準拠]。

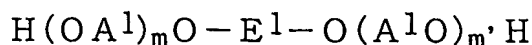
該測定に用いられる装置としては、例えば東亜電波工業(株)製DSM-8103(平板試料用電極SME-8310)が挙げられる。

#### 【0033】

[親水性ブロック(b)]

(b) には、ノニオン性親水性ブロック (b 1)、アニオン性親水性ブロック (b 2) およびカチオン性親水性ブロック (b 3) が含まれる。

(b 1) としては、2 価フェノール (b 0 1) にアルキレンオキシド (以下、AO と略記) (C 2 ~ 1 2) を付加反応させることにより得られる構造のもの、例えば一般式:



[式中、A<sup>1</sup>はハロゲン原子を含んでもよい炭素数 2 ~ 1 2 (好ましくは 2 ~ 8、さらに好ましくは 2 ~ 4) のアルキレン基、E<sup>1</sup>は 2 価フェノール (b 0 1) から水酸基を除いた残基を表し、m および m' は、1 ~ 5 0 0 (好ましくは 1 ~ 3 0 0、さらに好ましくは 2 ~ 2 5 0、とくに好ましくは 1 0 ~ 1 0 0) の整数である。また、m と m' とは、同一でも異なってもよい。]

で示されるものが挙げられる。

(b 0 1) としては、C 6 ~ 1 8 (好ましくは 8 ~ 1 6、さらに好ましくは 1 0 ~ 1 5)、例えば単環 2 価フェノール (例えばハイドロキノン、カテコール、レゾルシンおよびウルシオール)、多環 2 価フェノール (例えばジヒドロキシビフェニル)、ビスフェノール (例えばビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S および 4, 4' -ジヒドロキシジフェニル-2, 2 -ブタン) および縮合多環 2 価フェノール (例えばジヒドロキシナフタレンおよびビナフトール) が挙げられる。これらのうち後述する成形体の耐熱性および透明性の観点から好ましいのは、ビスフェノールおよび縮合多環 2 価フェノール、さらに好ましいのはビスフェノール S、およびとくに好ましいのはビスフェノール A およびジヒドロキシナフタレンである。

#### 【0034】

また、(b 0 1) に付加させる AO (C 2 ~ 1 2) としては、例えばエチレンオキシド (以下、EO と略記)、プロピレンオキシド (以下、PO と略記)、1, 2 -, 2, 3 - および 1, 4 -ブチレンオキシド、C 5 ~ 1 2 の α -オレフィンのエポキシ化物、スチレンオキシド、エピハロヒドリン (例えばエピクロルヒ

ドリンおよびエピプロモヒドリン) およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち後述する成形体の帯電防止性の観点から好ましいのはEOである。

#### 【0035】

AOの付加は、公知の方法、例えばアルカリ触媒の存在下、通常100～200℃の温度で行なうことができる。

#### 【0036】

アニオン性ブロック (b2) には、スルホ基を有するジカルボン酸とジオールとを必須構成単位とし、かつ分子内に2～80 (好ましくは3～60) 個のスルホ基を有するアニオン性親水性ブロック (b2-1)、およびスルホ基を有するビニルモノマーを公知の重合法 (例えばラジカル重合法、チーグラー触媒重合法およびメタロセン触媒重合法) により (共) 重合、もしくは他のビニルモノマー (前記のもの) と共重合させることにより得られるアニオン性親水性ブロック (b2-2) が含まれる。

#### 【0037】

(b2-1) を構成するスルホ基を有するジカルボン酸としては、スルホ基を有する芳香族および脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

#### 【0038】

スルホ基を有する芳香族ジカルボン酸には、C8～20、例えば5-、2-および4-スルホイソフタル酸、4-スルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸、これらのスルホ基のみの塩およびこれらのエステル形成性誘導体 [例えば低級アルキル (C1～4) エステル (例えばメチルエステルおよびエチルエステル) および酸無水物] が含まれる。

スルホ基を有する脂肪族ジカルボン酸には、C4～18、例えばスルホコハク酸、これらのスルホ基のみの塩およびそのエステル形成性誘導体 (上記に同じ) が含まれる。

上記ジカルボン酸のスルホ基のみの塩としては、アルカリ金属 (例えばリチウム、ナトリウムおよびカリウム) もしくはアルカリ土類金属 (例えばカルシウムおよびマグネシウム) の塩、アンモニウム塩、アミン (C1～C30) 塩、モノ

一、ジーおよびトリアルカノールアミン (C<sub>2</sub>~4) 塩、該アミン塩の4級アンモニウム塩およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち耐熱性の観点から好ましいのは、スルホ基を有する芳香族ジカルボン酸である。

#### 【0039】

(b2-1) を構成するジオールとしては、例えばアルキレングリコール、ポリオキシアルキレンおよび水酸基含有化合物のAO付加物が挙げられる。

アルキレングリコールとしては、C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコールおよび1,12-ドデカンジオールが挙げられる。

ポリオキシアルキレン (アルキレンのCは2~4、付加形式はランダムおよび/またはブロックのいずれでもよい) としては、重合度2~60、例えばポリオキシエチレン (例えば重合度2~20)、ポリオキシプロピレン (例えば重合度2~20) およびポリオキシエチレン/プロピレン (共重合比10/90~90/10) (例えば重合度2~30) が挙げられる。

#### 【0040】

水酸基含有化合物のAO付加物を構成する水酸基含有化合物には、例えばアルキレングリコール (上記のもの) および2価フェノール (前記のもの) が含まれる。水酸基含有化合物のAO付加物の分子量は通常150~Mn2500、耐熱性の観点から好ましくは300~Mn2000である。

#### 【0041】

これらのジオールのうち、耐熱性および帯電防止性の観点から好ましいのはC<sub>2</sub>~10のアルキレングリコール、ポリオキシエチレン (重合度2~20)、ビスフェノールのEO (2~60モル) 付加物およびこれらの2種以上の混合物、さらに好ましいのはエチレングリコールおよびポリオキシエチレン (重合度6~15)、およびとくに好ましいのはビスフェノールAのEO6~20モル付加物である。

(b2-1) は、前記 (a2) と同様の方法で製造できる。

#### 【0042】



(b2) の別の形態として、スルホ基を含有するビニルモノマーを公知の重合法（例えばラジカル重合法、チーグラー触媒重合法およびメタロセン触媒重合法）により（共）重合させることにより得られるアニオン性親水性ブロック（b2-2）が挙げられる。

#### 【0043】

スルホ基を含有するビニルモノマーとしては、C4～25の不飽和スルホンおよびスルホキサイド、例えばビニルエチルスルホン、ジビニルスルホンおよびジビニルスルホキサイド；並びにC2～25の不飽和スルホン酸（塩）、例えばアルケンスルホン酸〔例えばビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、エチルビニルスルホン酸、*n*-および*i*-プロピルビニルスルホン酸、*n*-、*i*-、*sec*-および*tert*-ブチルビニルスルホン酸、*n*-アミルビニルスルホン酸および（メタ）アリルスルホン酸〕、不飽和芳香族スルホン酸（例えばスチレンスルホン酸および $\alpha$ -メチルスチレンスルホン酸）、スルホカルボン酸（例えば $\alpha$ -スルホアルカン酸およびスルホコハク酸）のアルケニルおよびアルキル（C1～18）アルケニルエステル〔例えばメチルビニル、プロピル（メタ）アリルおよびステアリル（メタ）アリルスルホサクシネート、および（メタ）アリルスルホラウレート〕、スルホ（ヒドロキシ）アルキル（メタ）アクリレートおよび相当する（メタ）アクリルアミド〔例えばスルホエチルおよびスルホプロピル（メタ）アクリレート、3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸および3-（メタ）アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸〕およびこれらの塩が挙げられる。

これらのスルホ基の塩としては、アルカリ金属（前記のもの）塩、アルカリ土類金属（前記のもの）塩、アンモニウム塩、アミン〔例えばヒドロキシアルキル（C2～4）基を有するモノ-、ジ-およびトリアミン〕塩、これらのアミン（塩）を4級化剤（例えば塩化メチル、ジメチル硫酸および塩化ベンジル）を用いて4級化してなる第4級アンモニウム塩およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

#### 【0044】

これらのうち、後述する透明性樹脂への分散性の観点から好ましいのは、アルケンスルホン酸およびその（塩）、さらに好ましいのはエチルビニルスルホン酸、*n*-プロピルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびこれらの塩、とくに好ましいのはスチレンスルホン酸およびその塩である。

#### 【0045】

スルホ基含有ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマーとしては、前記の芳香環含有モノマー、炭化水素ビニルモノマー（例えば脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素）、アクリルモノマー、その他の不飽和モノーおよびジカルボン酸およびその誘導体、不飽和アルコールのカルボン酸エステル、不飽和アルコールのアルキルエーテル、ハロゲン含有ビニルモノマーおよびこれらの2種以上の混合物（ランダムおよび／またはブロック）が挙げられる。

（b2-2）は公知の重合方法で製造でき、前記（a3）と同様の方法で製造できる。

#### 【0046】

カチオン性親水性ブロック（b3）としては、前記の非イオン性分子鎖（c1）で隔てられた2～80個、好ましくは3～60個のカチオン性基（c2）を分子内に有するカチオン性ポリマーが使用できる。

#### 【0047】

これらの（c1）のうち後述する成形体の機械物性の観点から好ましいのは、2価の炭化水素基およびエーテル結合を有する2価の有機基、更に好ましいのはC2～8のアルキレン基、フェニレン基および（ポリ）オキシアルキレン基、さらに好ましいのは（ポリ）オキシアルキレン基、とくに（ポリ）オキシエチレン基および（ポリ）オキシプロピレン基である。

#### 【0048】

カチオン性基（c2）としては、4級アンモニウム塩またはホスホニウム塩を有する基が挙げられる。4級アンモニウム塩を有する基としては2価の4級アンモニウム塩含有複素環基が好ましい。

2価の4級アンモニウム塩基含有複素環基としては、2価の3級アミノ基含有複素環基〔例えば2価のイミダゾール環基（例えば1,4-イミダゾレン基およ

び2-フェニル-1,4-イミダゾレン基)、2価のピペリジン環基(例えば2,3-,3,4-および2,6-ピペリジレン基)および2価の芳香複素環基(2,3-,2,4-,2,5-,2,6-,3,4-および3,5-ピリジレン基、2,5-ピリミジニレン基、3,6-ピリダジニレン基および2,5-ピラジニレン基)]が4級化された構造の基が挙げられる。

#### 【0049】

(c2)の対アニオンとしては、Hammettの酸度関数( $-H_0$ )が12以上の超強酸(例えばプロトン酸、およびプロトン酸とルイス酸との組み合わせ)のアニオンおよびその他のアニオンが挙げられる。

超強酸のアニオンとしては、例えば $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{TlF}_6^-$ 、 $\text{BF}_3\text{Cl}^-$ 、 $\text{PF}_5\text{Cl}^-$ 、 $\text{SbF}_5\text{Cl}^-$ 、 $\text{AsF}_5\text{Cl}^-$ 、 $\text{TlF}_5\text{Cl}^-$ 、 $\text{BF}_3\text{Br}^-$ 、 $\text{PF}_5\text{Br}^-$ 、 $\text{SbF}_5\text{Br}^-$ 、 $\text{AsF}_5\text{Br}^-$ 、 $\text{TlF}_5\text{Br}^-$ 、 $\text{BF}_3\text{I}^-$ 、 $\text{PF}_5\text{I}^-$ 、 $\text{SbF}_5\text{I}^-$ 、 $\text{AsF}_5\text{I}^-$ および $\text{TlF}_5\text{I}^-$ が挙げられる。

その他のアニオンとしては、例えばハロゲンイオン(例えば $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ および $\text{I}^-$ )、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{PO}_4^-$ 、アルキルサルフェートイオン(例えば $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ および $\text{CF}_3\text{OSO}_3^-$ )および $\text{ClO}_4^-$ 、並びにスルホ基を含有する芳香族化合物[C12~30、例えばアルキル(C6~18)ベンゼンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸]のアニオンが挙げられる。

#### 【0050】

これらのうち、後述する成形体の耐熱性および帯電防止性の観点から好ましいのは $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{TlF}_6^-$ およびアルキル(C6~18)ベンゼンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸のアニオン、さらに好ましいのは $\text{BF}_4^-$ およびアルキル(C6~18)ベンゼンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸のアニオンである。

#### 【0051】

(b3)の製造方法としては、公知の方法、例えばアミノ基(二級もしくは三級)含有ジオールと四級化剤(該アミノ基1当量当たり、それぞれ2当量もしくは1当量)を、必要により溶剤の存在下に、反応させ、得られる四級化ジオール、またはこれと前記のジオールとの混合物と、ジカルボン酸[またはそのエステ

ル形成性誘導体（例えば酸無水物、低級アルキルエステルおよび酸ハライド）]とをポリエステル化反応またはポリエステルアミド化反応させる方法が挙げられる。

#### 【0052】

(b) の末端構造は、(a) との反応性の観点から好ましいのはカルボニル基を含有する基、水酸基、イソシアネート基、チオール基、エポキシ基、ビニル基、ビニリデン基および／またはアミノ基である。

(b) のM<sub>n</sub>は、後述する成形体の帯電防止性および(a) との反応性の観点から、好ましくは500～20,000、更に好ましくは1,000～15,000、とくに好ましくは1,200～8,000である。

(b) のうち、後述する成形体の耐熱性の観点から好ましいのは(b1) および(b2) からなる群から選ばれる1種または2種以上を含有する親水性ブロックである。

#### 【0053】

(b) は空气中で250～380℃の熱減量開始温度および10<sup>5</sup>～10<sup>11</sup>Ω・cmの体積固有抵抗値を有する。

(b) の空气中での熱減量開始温度は、好ましくは270～350℃、さらに好ましくは280～330℃である。熱減量開始温度が250℃未満では、後述する成形体の耐熱性および機械特性が低下し、380℃を超えると樹脂組成物の成形性が悪くなる。空气中での熱減量開始温度は、以下のようにして求められる。

#### 【0054】

(1) 親水性ブロック(b) 10gを直径70mm、深さ20mmのシャーレに入れ、減圧乾燥機にて80±5℃、減圧度1.3kPa以下の条件で、2時間乾燥する。次いで、これをシリカゲル200gを入れた容量3Lのデシケータ中に60分間静置し、23℃まで放冷して測定試料とする。

(2) 測定試料50mgを試料容器に秤りとり、熱天秤上に載せ、23℃で乾燥空気を100ml/分の流量で1時間流した後、JIS K7120(1987年)記載のプラスチックの熱重量測定方法に準じて、TG-DTA測定を行う。

## 【0055】

なお、熱減量開始温度は、JIS K7120 (1987年) の8. 項に記載のTG曲線の解析方法に準じて得られる値である (多段階質量減少の場合は第一次開始温度とする)。

該測定に用いられる装置として、例えば、理化学機械 (株) 製TG-8110 (試料ホルダーユニット: アルミナ/プラチナ製熱電対、保護管: 石英製、試料容器: 外径5. 2 mm、高さ2. 5 mm、アルミナまたは白金-ロジウム合金製) が挙げられる。

## 【0056】

(b) の体積固有抵抗値は $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^5 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、更に好ましくは $10^5 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。体積固有抵抗値が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では後述する透明性樹脂への分散が悪くなり、 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると後述する成形体の帯電防止性が悪くなる。

## 【0057】

本発明におけるブロックポリマー (A) は、(a) と (b) からなり、該 (A) には、(a) と (b) とが繰り返し交互に結合した構造を有するブロックポリマー (A1) および (b) からなる主鎖と (a) からなる側鎖を有するブロックポリマー (A2) が含まれる。

(A) において、(a) と (b) はエーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、イミノ結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合およびシロキシ結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の結合を介して結合している。

また、(A2) においては、(a) と (b) がイオン結合を介して結合しているもよい。

## 【0058】

(A1) を構成する、(a) と (b) との繰り返し単位の平均繰り返し数 ( $N_n$ ) は、後述する成形体の機械物性の観点から好ましくは2~50、さらに好ましくは2. 3~30、とくに好ましくは2. 7~20、最も好ましくは3~10である。

$N_n$ は、(A)の $M_n$ および $^1H$ -NMR分析から、WO 0 0 / 4 7 6 5 2 明細書に記載されている方法で求めることができる。

#### 【0 0 5 9】

(A 2)を構成する(a)は、(b) 1分子当たり、2～80個、好ましくは3～60個、とくに好ましくは、5～40個含有する。

#### 【0 0 6 0】

(A)の $M_n$ は、後述する成形体の機械物性の観点から、好ましくは2, 0 0 0～6 0, 0 0 0、更に好ましくは5, 0 0 0～4 0, 0 0 0、特に好ましくは8, 0 0 0～3 0, 0 0 0である。

(A)と、後述する透明性樹脂(B)とは、屈折率の差が0. 0 1以下、かつ溶解度パラメーターの差が1以下である。

(A)と(B)との屈折率の差が0. 0 1を超えると後述する透明性樹脂の透明性が悪くなり、また溶解度パラメーターの差が1を超えると後述する透明性樹脂の機械物性が悪くなる。

(A)を構成する(a)および(b)は、上記屈折率および溶解度パラメーターについての(A)と(B)の関係を満足するものであれば、それぞれ1種単独でも2種以上を任意に併用してもいずれでもよい。

#### 【0 0 6 1】

(A)は、公知の方法、例えば(a 1)に(b 1)を加えて減圧下、通常2 0 0～2 5 0℃で重合(重縮合)反応を行う方法、および一軸または二軸の押出機を用いて、通常1 6 0～2 5 0℃、滞留時間0. 1～2 0分で重合する方法により製造することができる。

また、上記の重合反応では公知の触媒、例えば(a 2)の製造に使用したものと同一ものが使用できる。触媒の使用量は、(a 1)と(b 1)の合計重量に対して通常0. 0 0 1～5%である。

#### 【0 0 6 2】

(A)と(B)の屈折率は、理論式からの計算または予め(A)もしくは(B)を構成するモノマーを重合して得られた樹脂の屈折率をJ I S K 7 1 0 5 (1 9 8 1)に準じてアッペ屈折計を用いて測定することにより求められる。本発

明における屈折率はアッペ屈折計で測定される値である。

【0063】

(A) と (B) との溶解度パラメーター (SP 値) の差は、例えば Fedors の方法 (Polymer Engineer Science, vol. 14, p. 152) に従って計算により求められる値である。

【0064】

(A) を構成する (b) の量は、帯電防止性の観点から好ましくは、(a) と (b) との合計重量に基づいて 20～90%、さらに好ましくは 25～80%、特に好ましくは 30～70% である。

【0065】

本発明における透明性樹脂 (B) は、屈折率が 1.540 以上、好ましくは 1.550～1.600、さらに好ましくは、1.560～1.595 である。屈折率が 1.540 未満では本発明の樹脂組成物からなる透明な成形体を得られない。

(B) の  $M_n$  は成形体の機械物性の観点から好ましくは 20,000～500,000、さらに好ましくは 25,000～450,000、特に好ましくは 30,000～400,000 である。

(B) には、ポリカーボネート樹脂 (B1)、ポリエステル樹脂 (B2) およびポリスチレン樹脂 (B3) が含まれる。これらのうち (A) との屈折率差の観点から好ましいのは、ポリスチレン樹脂、およびさらに好ましいのはポリカーボネート樹脂である。

【0066】

ポリカーボネート樹脂 (B1) としては、ビスフェノール [C12～20、例えばビスフェノール A、ビスフェノール F およびビスフェノール S、前記 (A) の分散性の観点から好ましいのはビスフェノール A] およびビフェニル (C12～20、例えば 4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタンおよびジヒドロキシビフェニル) 系ポリカーボネート、例えば上記ビスフェノールとホスゲンまたは炭酸ジエステルとの縮合物が挙げられる。

(B1) の MFR (メルトフローレート) は、成形体の機械物性および帯電防

止性の観点から好ましくは0.5～150、さらに好ましくは1～100である。MFRは、JIS K7210(1994年)に準じて(ポリカーボネート樹脂の場合は280℃、荷重2.16kgf)測定される。

#### 【0067】

ポリエステル樹脂(B2)としては、芳香環含有ポリエステル(例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート)および脂肪族ポリエステル(例えばポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペートおよびポリ-ε-カプロラクトン)が挙げられる。

#### 【0068】

(B2)の固有粘度 $[\eta]$ は、成形体の機械物性および帯電防止性の観点から好ましくは0.1～4、さらに好ましくは0.2～3.5、とくに好ましくは0.3～3である。 $[\eta]$ はポリマーの0.5重量%オルトクロロフェノール溶液について、25℃でウペローデ1A粘度計を用いて測定される。

#### 【0069】

ポリスチレン樹脂(B3)としては、ビニル基含有芳香族炭化水素単独またはビニル基含有芳香族炭化水素と、(メタ)アクリル酸エステルおよび(メタ)アクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種とを構成単位とする(共)重合体が挙げられる。

ビニル基含有芳香族炭化水素としては、C8～30の、スチレンおよびその誘導体[例えばo-、m-およびp-アルキル(C1～10)スチレン(例えばビニルトルエン)、 $\alpha$ -アルキル(C1～10)スチレン(例えば $\alpha$ -メチルスチレン)およびハロゲン化スチレン(例えばクロロスチレン)]が挙げられる。

(B3)の具体例としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン/アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)[共重合比(重量比)=70/30～80/20]、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体(MS樹脂)[共重合比(重量比)=60/40～90/10]などが挙げられる。

#### 【0070】

(B3)のMFRは、成形体の機械物性および帯電防止性の観点から好ましく



は 0.5～150、さらに好ましくは 1～100 である。MFR は、JIS K 6871 (1994 年) に準じて (ポリスチレン樹脂の場合は 230℃、荷重 1.2 kgf) 測定される。

#### 【0071】

本発明の樹脂組成物は、(A) と (B) とからなり、(A) の含有量は要求される性能に応じて種々変えることができるが、成形体の帯電防止性および機械特性の観点から好ましくは、(A) と (B) の合計重量に基づいて、1～40%、さらに好ましくは 1.5～30% である。

#### 【0072】

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で帯電防止性をさらに向上させる目的で、必要によりアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の塩 (C)、界面活性剤 (D)、相溶化剤 (E) およびその他の樹脂用添加剤 (F) を含有させてもよい。

(C)～(F) の合計含有量は、(A) と (B) の合計重量に基づいて通常 0.001～40%、成形体の機械特性の観点から好ましくは 0.1～20%、さらに好ましくは 0.5～10% である。]

#### 【0073】

(C) としては、アルカリ金属 (例えばリチウム、ナトリウムおよびカリウム) および／またはアルカリ土類金属 (例えばマグネシウムおよびカルシウム) の有機酸 [例えば C1～12 のモノーおよびジカルボン酸 (例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸およびコハク酸)、C1～20 のスルホン酸 (例えばメタンスルホン酸および p-トルエンスルホン酸) およびチオシアン酸] 塩、および無機酸 [例えばハロゲン化水素酸 (例えば塩酸および臭化水素酸)、過塩素酸、硫酸、硝酸およびリン酸] 塩が挙げられる。

#### 【0074】

(C) の具体例としては、例えばハライド (塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウムおよび過塩素酸カリウム)、酢酸リチウム、硫酸カリウム、

燐酸カリウムおよびチオシアン酸カリウムが挙げられる。

上記 (C) のうち帯電防止性の観点から好ましいのは、ハライド（さらに好ましいのは塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび過塩素酸カリウム）および酢酸塩（さらに好ましいのは酢酸カリウム）である。

(C) の使用量は、(A) と (B) の合計重量に基づいて、通常 5 % 以下、樹脂表面に析出せず良好な外観と帯電防止性を成形体に与えるとの観点から、好ましくは 0.001 ~ 3 %、さらに好ましくは 0.01 ~ 2.5 %、とくに好ましくは 0.1 ~ 2 %、最も好ましくは 0.15 ~ 1 % である。

(C) を含有させる方法としては、成形体の透明性を損なわないために (A) 中に予め分散させておくことが好ましく、(A) の製造時に (C) を含有させておく方法がさらに好ましい。(C) を (A) の製造時に含有させるタイミングは特に限定はなく、重合前、重合中および重合後のいずれでもよいが重合前に含有させるのが好ましい。

#### 【0075】

(D) としては、非イオン性、アニオン性、カチオン性および／または両性の界面活性剤が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型 [例えば高級アルコール (C8 ~ 18、以下同じ) EO 付加物、高級脂肪酸 (C8 ~ 24、以下同じ) EO 付加物、高級アルキル (C8 ~ 24、以下同じ) アミン EO 付加物およびポリプロピレングリコール (Mn 200 ~ 1,000) EO 付加物]、および多価アルコール型 [例えばポリオキシエチレン (Mn 200 ~ 1,000)、グリセリンの高級脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの高級脂肪酸エステル、ソルビットもしくはソルビタンの高級脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテルおよびアルカノールアミンの高級脂肪酸アミド (C8 ~ 24)] が挙げられる。

#### 【0076】

アニオン性界面活性剤としては、前記 (C) を除く化合物、例えばカルボン酸塩 [例えば高級脂肪酸のアルカリ金属 (リチウム、ナトリウムおよびカリウム) 塩]、硫酸エステル塩 [例えば高級アルコール (上記のもの) 硫酸エステル塩お

よび高級アルキルエーテル硫酸エステル塩]、スルホン酸塩 (C12~18、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩およびパラフィンスルホン酸塩) およびリン酸エステル塩 (例えば高級アルコールリン酸エステル塩) が挙げられる。

カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩 (例えばアルキルトリメチルアンモニウム塩) 等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、アミノ酸型 (例えば高級アルキルアミノプロピオン酸塩) およびベタイン型 (例えば高級アルキルジメチルベタインおよび高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン) が挙げられる。

これらの (D) は単独でも2種以上を併用してもいずれでもよい。

これらのうち成形体の耐熱性および帯電防止性の観点から好ましいのは、アニオン性界面活性剤、さらに好ましいのはスルホン酸塩、とくに好ましいのはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩およびパラフィンスルホン酸塩である。

#### 【0077】

(D) の使用量は (A) と (B) の合計重量に基づいて、通常15%以下、樹脂表面に析出せず良好な外観と帯電防止性を成形体を与えるとの観点から好ましくは、0.001~12%、さらに好ましくは0.01~10%、とくに好ましくは0.1~8%である。

(D) を含有させる方法としては特に限定はないが、樹脂組成物中に効果的に分散させるためには、(A) 中に予め含有させておくことが好ましい。(D) を (A) 中に予め含有させる場合、(A) の製造 (重合) 時に含有させておくのが好ましく、含有させるタイミングは特に制限なく、重合前、重合中および重合後のいずれでもよいが重合前に含有させるのが好ましい。

#### 【0078】

(E) としては、例えばカルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基およびポリオキシアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性基を有する変性ビニル重合体 (例えば特開平3-258850号公報に記載のもの)、スルホ基を有する変性ビニル重合体 (例えば特開平6-345927号

公報に記載のもの) およびポリオレフィン部分と芳香族ビニル重合体部分とを有するブロック重合体が挙げられる。

これらの (E) は単独でも 2 種以上併用してもよいが、成形体の透明性の観点から、(A) および (B) との屈折率差が 0.01 以下のものが好ましい。

(E) の使用量は (A) と (B) の合計重量に基づいて、通常 15% 以下、(A) と (B) の相溶性および成形体の機械物性の観点から好ましくは 0.1~12%、さらに好ましくは 1~10%、とくに好ましくは 1.5~8% である。

#### 【0079】

(F) としては、核剤 (F1)、滑剤 (F2)、可塑剤 (F3)、離型剤 (F4)、酸化防止剤 (F5)、難燃剤 (F6)、紫外線吸収剤 (F7) および抗菌剤 (F8) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

#### 【0080】

(F1) としては、有機系核剤 [例えば 1, 3, 2, 4-ジベンジリデン-ソルビトール、アルミニウム-モノ-ヒドロキシ-ジ-*p*-*t*-ブチルベンゾエート、ソジウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ホスフェートおよび安息香酸ナトリウム] および無機系核剤 (例えばグラファイト、カーボンブラック、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化亜鉛、アルミナ、硫酸バリウムおよび硫酸カルシウム) が挙げられる。

(F2) としては、ワックス (例えばカルナバロウワックス、パラフィンワックスおよびポリオレフィンワックス)、高級脂肪酸 (C8~24、例えばステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸)、高級アルコール (C8~18、例えばステアリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、セトステアリルアルコールおよびベヘニルアルコール) および高級脂肪酸アミド (C8~24、例えばステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、リノール酸アミドおよびリノレン酸アミド) が挙げられる。

#### 【0081】

(F3) としては、芳香族カルボン酸エステル [例えばフタル酸エステル (例えばジオクチルフタレートおよびジブチルフタレート)]、脂肪族モノカルボン

酸エステル [例えばメチルアセチルリシノレートおよびトリエチレングリコールジベンゾエート]、脂肪族ジカルボン酸エステル [例えばジ(2-エチルヘキシル)アジペートおよびアジピン酸-プロピレングリコール系ポリエステル ( $M_n$  200~2000)]、脂肪族トリカルボン酸エステル [例えばクエン酸エステル (例えばクエン酸トリエチル)]、リン酸トリエステル [例えばトリフェニルホスフェート] および石油樹脂が挙げられる。

(F4) としては、高級脂肪酸 (前記のもの) の低級 ( $C_{1\sim4}$ ) アルコールエステル (例えばステアリン酸ブチル)、脂肪酸 ( $C_{2\sim18}$ ) の多価 (2~4 またはそれ以上) アルコールエステル (例えば硬化ヒマシ油)、脂肪酸 ( $C_{2\sim18}$ ) のグリコール ( $C_{2\sim8}$ ) エステル (例えばエチレングリコールモノステアレート) および流動パラフィンが挙げられる。

#### 【0082】

酸化防止剤 (F5) としては、フェノール系 [例えば単環フェノール [例えば 2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールおよびブチル化ヒドロキシアニソール]、ビスフェノール [例えば 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル)-6-*t*-ブチルフェノールおよび 4, 4'-チオビス(3-メチル)-6-*t*-ブチルフェノール] および多環フェノール [例えば 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンおよび 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン]；硫黄系 [例えばジラウリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル  $\beta$ ,  $\beta$ '-チオジブチレートおよびジラウリルサルファイド]；リン系 [例えばトリフェニルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタン

テトライルビス（オクタデシルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイトおよびジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト〕；およびアミン系〔例えばオクチル化ジフェニルアミン、*N*-*n*-ブチル-*p*-アミノフェノール、*N*，*N*-ジイソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*，*N*-ビス（1-エチル-3-メチルペンチル）-*p*-フェニレンジアミン、*N*，*N*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミンおよびフェノチアジン〕が挙げられる。

### 【0083】

難燃剤（F6）としては、有機難燃剤〔例えば含窒素系〔例えば尿素化合物、グアニジン化合物およびトリアジン化合物（例えばメラミンおよびグアナミン）の塩（例えば無機酸塩、シアヌール酸塩およびイソシアヌール酸塩）〕、含硫黄系〔例えば硫酸エステル、有機スルホン酸、スルファミン酸、有機スルファミン酸、およびそれらの塩、エステルおよびアミド〕、含珪素系（例えばポリオルガノシロキサン）および含リン系〔例えばリン酸エステル（例えばトリクレジルホスフェート）〕〕および無機難燃剤〔例えば三酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、水酸化アルミニウム、赤リンおよびポリリン酸アンモニウム〕が挙げられる。

### 【0084】

紫外線吸収剤（F7）としては、ベンゾトリアゾール系〔例えば2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾールおよび2-（2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール〕、ベンゾフェノン系〔例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンおよび2，2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン〕、サリチレート系〔例えばフェニルサリチレートおよびエチレングリコールモノサリチレート〕およびアクリレート系〔例えば2-エチルヘキシル-2-シアノ-3，3'-ジフェニルアクリレート〕が挙げられる。

### 【0085】

抗菌剤 (F 8) としては、安息香酸、パラオキシ安息香酸エステル、ソルビン酸、ハロゲン化フェノール (例えば 2, 4, 6-トリブロモフェノールナトリウム塩)、有機ヨウ素 (例えば 4-クロロフェニル-3-ヨードプロパギルホルマール)、ニトリル (例えば 2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル)、チオシアノ (例えばメチレンビスチアノシアネート)、N-ハロアルキルチオイミド (例えば N-テトラクロロエチル-チオ-テトラヒドロフタルイミド)、銅剤 (例えば 8-オキシキノリン銅)、ベンズイミダゾール (例えば 2-4-チアゾリルベンズイミダゾール)、ベンゾチアゾール (例えば 2-チオシアノメチルチオベンゾチアゾール)、トリハロアリル (例えば 3-ブロモ-2, 3-ジヨード-2-プロペニルエチルカルボナート)、トリアゾール (例えばアザコナゾール)、有機窒素硫黄化合物 (例えばスラオフ 39)、4 級アンモニウム化合物 (例えばトリメトキシシリル-プロピルオクタデシルアンモニウムクロライド) およびピリジン系化合物 [例えば 2, 3, 5, 6-チトクロロ-4-(メチルスルフォニル)-ピリジン] が挙げられる。

#### 【0086】

(F) としては、核剤 (F 1)、滑剤 (F 2)、可塑剤 (F 3)、離型剤 (F 4)、酸化防止剤 (F 5)、難燃剤 (F 6)、紫外線吸収剤 (F 7) および抗菌剤 (F 8) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

(F) の使用量は、(A) と (B) の合計重量に基づいて、(F 1)、(F 2) および (F 4) は通常 10% 以下、好ましくは 1~10%; (F 3) および (F 6) は通常 20% 以下、好ましくは 1~10%; (F 5) および (F 7) は通常 5% 以下、好ましくは 0.1~3%; (F 8) は通常 3% 以下、好ましくは 0.05~1% である。

#### 【0087】

本発明の樹脂組成物の製造方法としては、(A) と (B)、またはこれらに必要なに応じて (C)、(D)、(E) および/または (F) を加えて [(C) および (D) については前記のように効果的な分散の観点から (A) に予め含有させておいてもよい。] 熔融混合する方法が挙げられる。

熔融混合する方法としては、通常の方法、例えばペレット状または粉体状の成分を適切な混合機（例えばヘンシェルミキサー）で混合した後、押出機で熔融混合（温度150～260℃）してペレット化する方法が挙げられる。

混合に際しての各成分の添加順序には特に限定はないが、例えば、（１）（Ａ）と（Ｂ）、またはこれらに必要なに応じて（Ｃ）、（Ｄ）、（Ｅ）および／または（Ｆ）を加えてブレンド・混練する方法、（２）（Ａ）と、（Ｂ）の一部、またはこれらに必要なに応じて（Ｃ）、（Ｄ）、（Ｅ）および／または（Ｆ）をブレンド・混練した後、残りの（Ｂ）をブレンド・混練する方法、（３）（Ａ）および必要に応じて（Ｃ）と、一部の（Ｂ）、さらに必要に応じて（Ｄ）、（Ｅ）および／または（Ｆ）をブレンド・混練した後、残りの（Ｂ）をブレンド・混練する方法が挙げられる。

これらのうち（２）および（３）の方法は、マスターバッチ法またはマスターペレット法と呼ばれ、少量の（Ｃ）、（Ｄ）、（Ｅ）および／または（Ｆ）を均一に樹脂に分散させる観点から好ましい方法である。

#### 【0088】

本発明の樹脂組成物の成形方法としては、例えば射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形およびフィルム成形（例えばキャスト法、テンター法およびインフレーション法）が挙げられ、目的に応じて任意の方法が選択できる。

#### 【0089】

本発明の樹脂組成物を成形してなる成形体のヘーズは、透明性の観点から好ましくは10%以下、さらに好ましくは7%以下、特に好ましくは5%以下である。なお、ヘーズは、JIS K7105（1981年）に準じて測定して得られる値である。該測定に用いられる装置としては、例えば、日本電色工業（株）製ND-300Aが挙げられる。

#### 【0090】

本発明の樹脂組成物を成形してなる成形体は、さらに塗装および／または印刷を施して成形物品とすることができる。

該成形体の塗装方法としては、例えばエアスプレー塗装、エアレススプレー塗



装、静電スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装および刷毛塗りが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0091】

塗料としては、ポリエステルメラミン塗料、エポキシメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料およびアクリルウレタン樹脂塗料等のプラスチックの塗装に一般に用いられる塗料が挙げられる。

塗装膜厚（乾燥膜厚）は、目的に応じて適宜選択することができるが通常10～50  $\mu\text{m}$ 、塗膜物性の観点から好ましくは15～40  $\mu\text{m}$ である。

また、該成形体または上記塗装された成形物品に印刷する方法としては、一般的にプラスチックの印刷に用いられている印刷法、例えばグラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷およびオフセット印刷が挙げられる。

印刷インキとしては、プラスチックの印刷に通常用いられるものが挙げられる。

さらに、(A)は、公知の塗料に添加したり、溶剤（例えばキシレンおよびトルエン）を加えて帯電防止用の塗料としても用いることができる。

公知の塗料としては、前記の塗料等が挙げられる。

公知の塗料に(A)を添加する場合の割合は、公知の塗料の固形分重量に基づいて帯電防止性の観点から好ましくは5～60%、さらに好ましくは10～50%、とくに好ましくは15～40%である。

また、(A)に溶剤を加えて塗料とした場合の(A)の濃度は、帯電防止性の観点から好ましくは20～60重量%、さらに好ましくは25～55重量%、とくに好ましくは30～50重量%である。

#### 【0092】

本発明の樹脂組成物を成形してなる成形体は、優れた永久帯電防止性、機械特性および透明性を有すると共に、塗装性および印刷性に優れる。このことから、本発明の樹脂組成物は、射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、回転成形、押出成形、ブロー成形およびフィルム成形（例えばキャスト法、テンター法およびインフレーション法）等の各種成形法で成形される、家電・OA機器、ゲーム機器および事務機器などのハウジング製品、ICトレイ等の各種プラ

スチック容器、各種包材用フィルム、床材用シート、人工芝、マット、並びに自動車部品等の各種成形体用の材料として幅広く用いられる。

### 【0093】

#### 【実施例】

以下実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部は重量部を表す。

#### 製造例 1

ステンレス製のオートクレーブに、アセトニトリル／メタノール混合溶剤（混合比＝アセトニトリル 50 部／メタノール 50 部）を仕込み、オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、加圧密閉下内容物温度を 100℃とした。ついで、スチレン 70 部およびビニルナフタレン 18 部の混合単量体と、アセトニトリル／メタノール混合溶剤（混合比＝アセトニトリル 50 部／メタノール 50 部）に末端にカルボキシル基を有する重合開始剤〔商品名：V501、和光純薬工業（株）製、以下同じ〕10 部を溶かした溶液とをそれぞれ同時に 1 時間かけて滴下した後、100℃で 1 時間攪拌した。その後、溶剤を減圧留去して、スチレンービニルナフタレン共重合体（a1①）95 部を得た。（a1①）の  $M_n$  は 1,730、体積固有抵抗値は  $8 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

### 【0094】

#### 製造例 2

実施例 1 において、スチレン、ビニルナフタレンおよび重合開始剤の使用量をそれぞれ 60 部、27 部、13 部に代えた以外は製造例 1 と同様に行い、スチレンービニルナフタレン共重合体（a1②）95 部を得た。（a1②）の  $M_n$  は 1,740、体積固有抵抗値は  $5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

### 【0095】

#### 製造例 3

ステンレス製のオートクレーブに、製造例 1 で得られた（a1①）53 部とビスフェノール A の EO 付加物（ $M_n$  1,500）の両末端の水酸基をシアノアルキル化して得られる末端シアノアルキル基を還元して 1 級アミノ基に変性した親水性ポリマー（体積固有抵抗値  $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱減量開始温度 280℃）

47部およびジブチルスズオキサイド0.5部を加え、245℃、0.13kPa以下の減圧下で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。

このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレット化することによってポリマー[A1]を得た。[A1]の屈折率は1.583、溶解度パラメーターは10.4であった。

#### 【0096】

##### 製造例4

ステンレス製のオートクレーブに、製造例2で得られた(a1②)49部とMn1,800のビスフェノールAのEO付加物の両末端の水酸基をシアノアルキル化して得られる末端シアノアルキル基を還元して1級アミノ基に変性した親水性ポリマー（体積固有抵抗値 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱減量開始温度280℃）47部およびジブチル錫オキサイド0.5部を加え、245℃、0.13kPa以下の減圧下で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。

このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレット化することによってポリマー[A2]を得た。[A2]の屈折率は1.594、溶解度パラメーターは10.4であった。

#### 【0097】

##### 製造例5

ステンレス製のオートクレーブに、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル（体積固有抵抗値 $5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ）20部とMn1,800のビスフェノールAのEO付加物の両末端の水酸基をシアノアルキル化して得られる末端シアノアルキル基を還元して1級アミノ基に変性した親水性ポリマー（体積固有抵抗値 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱減量開始温度280℃）80部および酢酸亜鉛0.5部を加え、250℃、0.13kPa以下の減圧下で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。

このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレット化することによってポリマー[A3]を得た。[A3]の屈折率は1.581、溶解度パラメーターは10.6であった。

#### 【0098】

## 製造例 6

実施例 1 において、スチレン、ビニルナフタレンおよび開始剤の使用量をそれぞれ 73 部、11 部、16 部に代えた以外は製造例 1 と同様に行い、スチレンービニルナフタレン共重合体 (a1③) を 95 部得た。(a1③) の  $M_n$  は 1,400、体積固有抵抗値は  $1 \times 10^{15}$  であった。

## 【099】

## 製造例 7

ステンレス製のオートクレーブに、製造例 6 で得られた (a1③) 44 部と  $M_n$  1,800 のビスフェノール A の EO 付加物 (体積固有抵抗値  $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱減量開始温度  $280^\circ\text{C}$ ) 56 部およびジブチルスズオキサイド 0.5 部を加え、 $245^\circ\text{C}$ 、 $0.13 \text{ kPa}$  以下の減圧下で 5 時間重合し、粘稠なポリマーを得た。

このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレット化することによってポリマー [A4] を得た。[A4] の屈折率は 1.528、溶解度パラメーターは 10.1 であった。

## 【0100】

## 製造例 8

ステンレス製オートクレーブに、 $\epsilon$ -カプロラクタム 83.5 部、テレフタル酸 16.5 部、酸化防止剤 [商品名: イルガノックス 1010、チバガイギー (株) 製] 0.3 部および水 6 部を仕込み、オートクレーブ内を窒素置換後、 $220^\circ\text{C}$  で加圧 ( $0.3 \sim 0.5 \text{ MPa}$ ) 密閉下 4 時間攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価 112 のポリアミド 96 部を得た。

次に  $M_n$  2,000 のビスフェノール A の EO 付加物 192 部および酢酸ジルコニル 0.5 部を加え、 $245^\circ\text{C}$ 、 $0.13 \text{ kPa}$  以下の減圧下で 5 時間重合し、粘稠なポリマーを得た。

このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレット化することによってポリエーテルエステルアミド [A5] を得た。[A5] の屈折率は 1.503、相溶化パラメーターは 10.1 であった。

## 【0101】

## 実施例 1～3、比較例 1、2

表 1 に示す配合処方 (部) に従って、ポリマー (A1、A2、A3、A4 および A5) と透明性樹脂 (後述の B①および B②) をヘンシェルミキサーで 3 分間ブレンドした後、ベント付き 2 軸押出機にて、B①は 280℃、B②は 220℃、回転速度 100 rpm、滞留時間 3 分間の条件で熔融混練して、本発明の樹脂組成物 (実施例 1～3) および比較の樹脂組成物 (比較例 1、2) を得た。

## 【0102】

【表 1】

		屈折率	溶解度 パラメー ター	実施例			比較例	
				1	2	3	1	2
ブロック ポリマー (A)	A1	1.583	10.4	10				
	A2	1.594	10.4		10			
	A3	1.581	10.6			10		
	A4	1.528	10.1				10	
	A5	1.503	10.1					10
透明性樹脂 (B)	B①	1.585	11.2	90		90	90	
	B②	1.592	10.6		90			90
屈折率差 (A)－(B)				-0.002	0.002	-0.004	-0.057	-0.089
溶解度パラメーター差 (A)－(B)				-0.8	-0.2	-0.6	-1.1	-0.5

## 【0103】

B①：ポリカーボネート樹脂 [商品名：ノバレックス 7025A、三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製、屈折率 1.585、溶解度パラメーター 11.2]

B②：ポリスチレン樹脂 [商品名：アサフレック 805、旭化成 (株) 製、屈折率 1.592、溶解度パラメーター 10.6]

## 【0104】

性能試験

上記実施例または比較例で得られた樹脂組成物について、それぞれ射出成形機を用い、所定のシリンダー温度（B①含有樹脂組成物は280℃、B②含有樹脂組成物は230℃）および金型温度50℃の条件で各成形体を各々作成し、これらを用いて、透明性（全光線透過率およびヘーズ）、機械特性（衝撃強度および曲げ弾性率）、耐水性、帯電防止性（表面固有抵抗値および水洗後の表面固有抵抗値）および塗装性（一次密着性、塗膜の耐水性および塗着効率）の評価を以下の方法に従って行った。結果を表2に示す。

### 【0105】

#### [1] 透明性

##### (1) 全光線透過率

試験片（40×40×2mm）を用い、曇度計〔日本電色工業（株）製、型式NDH-1001DP〕を使用し、JIS K7105（1981年）に準拠して測定した。

##### (2) ヘーズ

試験片（40×40×2mm）を用い、曇度計を使用し、JIS K7105（1981年）に準拠して測定した。

### 【0106】

#### [2] 機械特性

##### (1) 衝撃強度

ASTM D256（ノッチ付、3.2mm厚）Method Aに準拠して測定した。

##### (2) 曲げ弾性率

試験片（100×10×4mm）を用いて、ASTM D790（支点間距離60mm）に準拠して測定した。

### 【0107】

#### [3] 帯電防止性

##### (1) 表面固有抵抗値

試験片（100×100×2mm）を用い、超絶縁計〔東亜電波工業（株）製DSM-8103（平板試料用電極SME-8310）、以下同じ〕により23

℃、湿度 50%RH の雰囲気下で測定した (ASTM D257 に準拠)。

## (2) 水洗後の表面固有抵抗値

試験片 (100×100×2 mm) を 23℃ のイオン交換水 100 ml を 10 ml / 分の流量で試験片を水洗し、循環乾燥機内 80℃ で 3 時間乾燥した。該水洗・乾燥の操作を 10 回繰り返し、超絶縁計により 23℃、湿度 50%RH の雰囲気下で測定した (ASTM D257 に準拠)。

## 【0108】

### [4] 耐水性

直径 15 cm、高さ 20 cm のポリプロピレン製の蓋付きボトルに深さ 15 cm まで 40℃ の水道水を入れ、その中に試験片 (100×100×2 mm) を 120 時間、垂直に沈めた状態で浸漬して表面状態を観察することによって以下の基準で評価した。

- 評価基準      ○ 耐水性評価前後で、変化なし  
                  × イボ状のふくれ、表面が凸凹した荒れあり

## 【0109】

### [5] 塗装性

試験片 (100×100×2 mm) をアースし、空気流併用静電霧化静電塗装機 [日本ランズバーグ (株) 製ターボニアー G ミニベル型自動静電塗装装置] を用いて試験片に静電塗装した (印加電圧 = -90 KV、吐出量 = 100 cc / 分、回転数 = 24,000 rpm、霧化頭径 = 70 mm、2 液ウレタン塗料は日本油脂 (株) 製ハイウレタン #5000 使用)。塗装板を 80℃ で 2 時間、焼き付け処理した後、以下の試験を行った。なお、透明性樹脂 (B①) を用いた実施例 1、2 で得た試験片、および比較例 1、2 で得た試験片についてはコロナ放電処理を行った後に静電塗装を行った。

#### (1) 一次密着性

塗装板の塗膜面について JIS K5400 (1990 年) の 8.5.2 基盤目テープ法に準拠して付着性の試験を行った。

#### (2) 塗膜の耐水性

直径 15 cm、高さ 20 cm のポリプロピレン製の蓋付きボトルに深さ 15 cm

mまで50℃の水道水を入れ、塗装板をその中に240時間、垂直に沈めた状態で浸漬後、JIS K5400（1990年）の8.5.2 碁盤目テープ法に準拠して付着性の試験を行った。

### (3) 塗着効率

以下の式に従って求めた。

$$\text{塗着効率} = (\text{試験片の塗装後重量} - \text{試験片の塗装前重量}) \times 100 \\ \div (\text{吐出した塗料の絶乾重量})$$

吐出した塗料の絶乾重量は、以下の方法で求めた。

塗料10gを直径15cmのシャーレに入れ、循環乾燥機で80℃、2時間乾燥し、乾燥後の塗料の重量を計り、次の式に従って求めた。

$$\text{吐出した塗料の絶乾重量} = \text{塗装試験で吐出した塗料の重量} \times \\ \text{乾燥後の塗料の重量} / 10$$

【0110】

【表2】

	透明性		機械特性		帯電防止性		耐水性	塗装性		
	全光線透過率	ヘーズ	衝撃強度	曲げ弾性率	表面固有抵抗値	水洗後の表面固有抵抗値		一次密着性	塗膜の耐水性	塗着効率
	%	%	kJ/m <sup>2</sup>	MPa	Ω	Ω				%
実施例1	85	1.2	0.9	2,200	3×10 <sup>11</sup>	3×10 <sup>11</sup>	○	100/100	100/100	82
実施例2	89	0.6	1.1	1,500	2×10 <sup>11</sup>	2×10 <sup>11</sup>	○	100/100	100/100	83
実施例3	86	1.1	1.2	2,100	1×10 <sup>11</sup>	1×10 <sup>11</sup>	○	100/100	100/100	85
比較例1	78	55.0	0.3	1,400	7×10 <sup>13</sup>	4×10 <sup>13</sup>	×	75/100	63/100	61
比較例2	81	46.3	0.9	1,400	7×10 <sup>11</sup>	8×10 <sup>11</sup>	○	100/100	100/100	79

【0111】

表2から明らかなように、本発明の樹脂組成物を成形してなる成形体は、比較



例 1、2 の樹脂組成物を成形してなる成形体と比較して、透明性に優れ、機械特性、帯電防止性、耐水性および塗装性にも優れることがわかる。

【 0 1 1 2 】

【発明の効果】

本発明の透明性樹脂組成物は下記の効果を奏することから極めて有用である。

(1) 該樹脂組成物を成形してなる成形体は、永久帯電防止性、機械特性および耐水性に優れる。

(2) 該樹脂組成物を成形してなる成形体は、従来の技術では達し得なかった優れた透明性を有する。

(3) 該樹脂組成物を成形してなる成形体は、塗装性および／または印刷特性に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 永久帯電防止性と透明性を有する熱可塑性樹脂成形体を与える従来の樹脂組成物は、透明性は維持されるものの、帯電防止剤と熱可塑性樹脂との相溶性が悪く、成形体の機械特性が低下するという問題があったため、透明性に優れ、かつ永久帯電防止性および機械特性にも優れる成形体用の熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】  $10^{12} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$  の体積固有抵抗値を有する芳香環含有親油性ブロックと空気中で  $250 \sim 380^\circ\text{C}$  の熱減量開始温度および  $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  の体積固有抵抗値を有する親水性ブロックからなるブロックポリマー (A) と、 $1.540$  以上の屈折率を有する透明性樹脂 (B) とからなり、(A) と (B) の屈折率の差が  $0.01$  以下、かつ溶解度パラメーターの差が  $1$  以下である樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 7 3 2 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 2 8 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

氏 名

三洋化成工業株式会社